

M L Roumiant

1968

RECHERCHES DANS LA SERIE DES AZOLES

Halogénéation de triazoles-1,2,4^{*}

par Robert JACQUIER, Marie-Louise ROUMESTANT et Philippe VIALLEFONT

Service de Chimie P.C. 1, Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.

8, rue de l'Ecole Normale, Montpellier

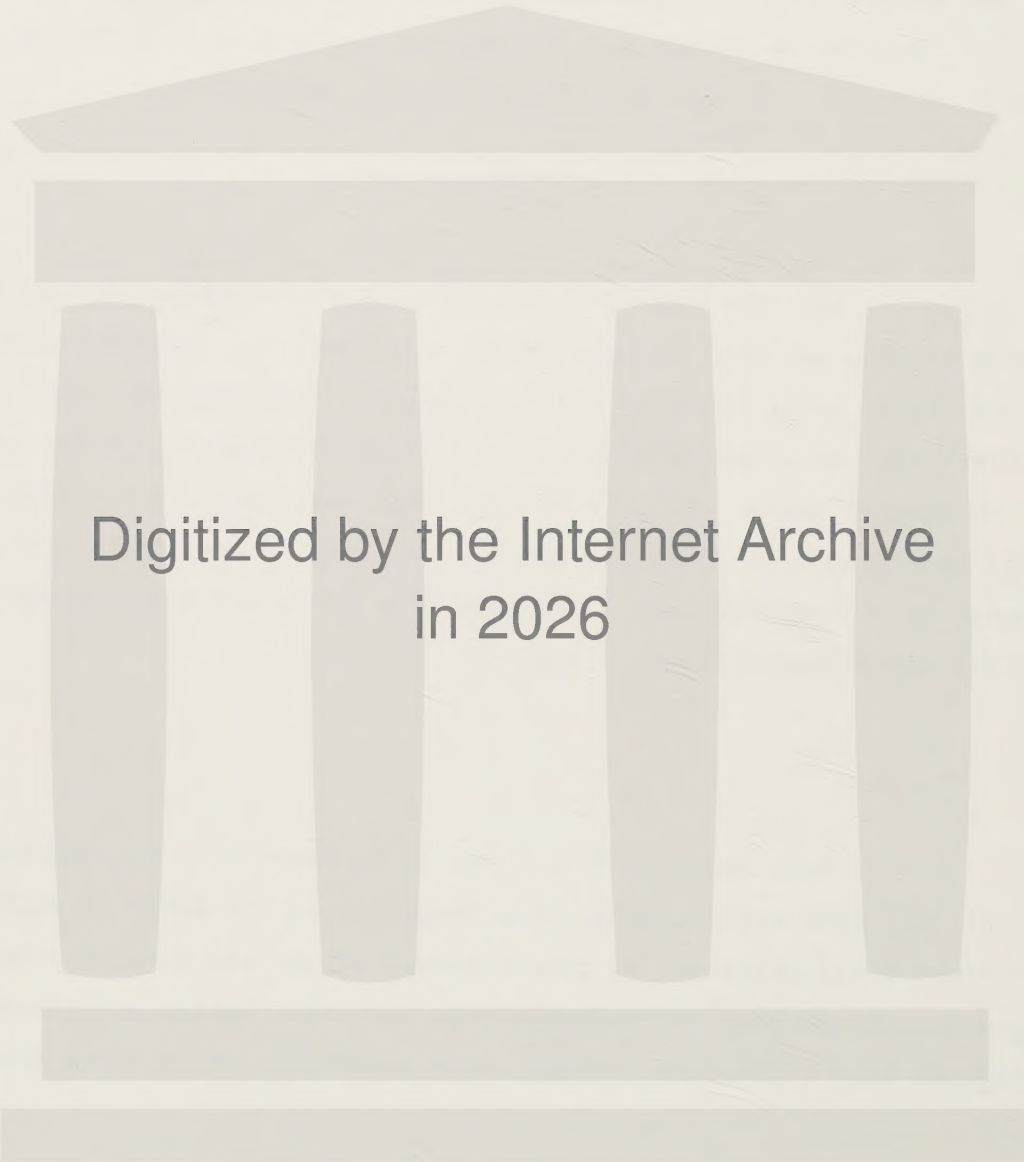
Les réactions d'halogénéation des triazoles-1,2,4 par différents agents et plus particulièrement par le N-chloro ou le N-bromosuccinimide ou par le chlore ou le brome en solution aqueuse sont étudiées. Dans les deux derniers cas, l'action de l'halogène sur des triazoles-1,2,4 non substitués sur un atome d'azote conduit à des N-halogéno-triazoles-1,2,4 susceptibles de se transposer. La bromation des triazoles-1,2,4 substitués sur l'atome d'azote en 4 s'effectue par l'intermédiaire d'une addition 1,4 du brome qui fournit une dibromotriazoline instable.

*
* *

Dans le cadre de l'étude de la réactivité des triazoles-1,2,4^{**} (1, 2), nous avons examiné leur comportement vis-à-vis de différentes réactions d'halogénéation. On peut à priori ranger ces dernières en deux catégories : d'une part les halogénations directes, telles les réactions des halogènes dans différents solvants et à différents pH, d'autre part les ré-

(*) Ce mémoire constitue l'une des parties de la thèse de Doctorat de Marie-Louise ROUMESTANT enregistrée au Centre de Documentation du C.N.R.S. sous le n°

(**) Tous les triazoles étudiés dans ce mémoire sont de type 1, 2, 4.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0003

actions d'halogénations indirectes impliquant la substitution d'un groupement par un halogène, tels le passage des amino aux halogéno-triazoles, l'halogénéation des triazolones ou la réaction de Hunsdiecker.

Vis-à-vis du premier type de réaction, on peut s'attendre à une faible réactivité due à la présence dans la molécule des trois atomes d'azote attracteurs d'électrons qui diminuent considérablement la densité électronique des atomes de carbone C₃ et C₅. Cet effet doit être augmenté en milieu acide, la molécule existant sous forme de cation, et diminué en milieu basique où la molécule se présente sous forme d'anion. Dans ce cas, on doit envisager l'obtention de composés N-halogénés, l'azote porteur de la charge négative devenant le centre le plus réactif de la molécule. Il se pose alors le problème de savoir quel est l'atome d'azote mis en jeu. Dans le deuxième type de réactions, s'il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile, on doit observer une réactivité augmentée par rapport aux hétérocycles pentagonaux contenant un ou deux atomes d'azote.

Jusqu'à une période très récente, la littérature n'apporte pratiquement aucun renseignement sur l'obtention des halogéno-triazoles par action directe des halogènes. Les produits connus étaient obtenus par réaction de diazotation (3, 4) ou par action de l'oxychlorure de phosphore sur les triazolones (5, 6, 7). Un essai de bromation du chloro, du bromo et de l'iodo-3 triazoles a été tenté en 1905 par MANCHOT et NOLL (4) ; bien qu'ils indiquent que le brome se décolore en présence de l'iodo-3 triazole, ils obtiennent, après recristallisation, le produit de départ. Les mêmes auteurs indiquent que le brome ne réagit pas avec l'hydroxy-3 triazole bien que celui-ci se laisse nitrer par l'acide nitrique fumant ; la structure du nitro-3 hydroxy-5 triazole est prouvée par sa réduction en amino-3 hydroxy-5 triazole.

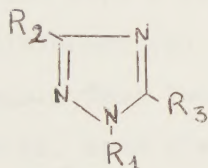
Une note de KROGER (8) parue en 1965, indique que le brome réagit avec le triazole en milieu aqueux pour donner le dibromo-3,5 triazole

avec un rendement de 24 %. Ultérieurement, en 1967, alors que ce travail était déjà très avancé, KROGER et ses collaborateurs ont publié deux articles (9, 10) traitant, l'un de la bromation, l'autre de la chloration de différents triazoles non substitués sur l'azote ; nous discuterons leurs résultats au cours de ce mémoire.

Nous avons effectué différents essais d'halogénéation directe par le brome selon les techniques utilisées pour le pyrazole, soit en milieu acide : brome dans l'acide acétique selon BALBIANO (11),
brome dans l'acide nitrique selon FINAR et MILLER (12),
brome dans l'acide bromhydrique,
soit en milieu neutre : brome dans CHCl_3 selon la technique de HUTTEL (13).

Tous ces essais réalisés sur le triazole, sur le méthyl-1 et le phényl-4 triazoles ont été infructueux. Seule l'action du brome ou du chlore sur les solutions aqueuses neutres ou basiques des triazoles a permis d'isoler des produits de substitution.

a) Action du chlore ou du brome sur les solutions aqueuses de triazole.



1 : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

2 : $R_1 = \text{H}$ $R_2 = R_3 = \text{Br}$

3 : $R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{Br}$

4 : $R_1 = R_2 = \text{Cl}$ $R_3 = \text{H}$

ou $R_1 = R_3 = \text{Cl}$ $R_2 = \text{H}$

5 : $R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{Cl}$

6 : $R_1 = \text{H}$ $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

7 : $R_1 = \text{Br}$ $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

8 : $R_1 = \text{Cl}$ $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

9 : $R_1 = \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ $R_2 = \text{Cl}$ $R_3 = \text{H}$

ou $R_2 = \text{H}$ $R_3 = \text{Cl}$

10 : $R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3$

11 : $R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$

12 : $R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{iC}_3\text{H}_7$

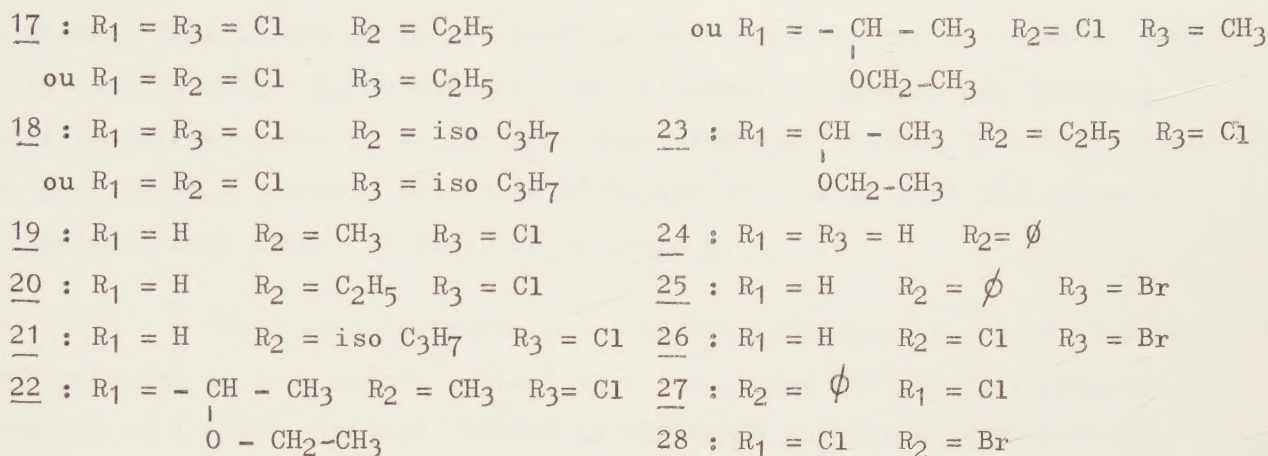
13 : $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{Br}$

14 : $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_3 = \text{Br}$

15 : $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{iC}_3\text{H}_7$ $R_3 = \text{Br}$

16 : $R_1 = R_3 = \text{Cl}$ $R_2 = \text{CH}_3$

ou $R_1 = R_2 = \text{Cl}$ $R_3 = \text{CH}_3$

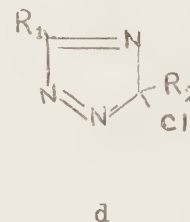
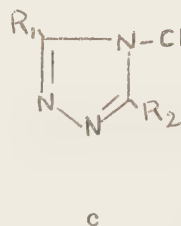
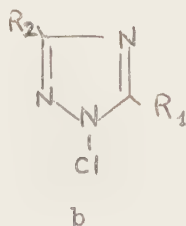
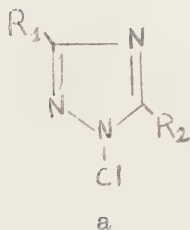


KROGER (8) a récemment indiqué que la bromation du triazole 1 s'effectue en milieu aqueux neutre avec un rendement de 24 % pour donner le dibromo-3,5 triazole 2 ; ce rendement passe à 82 % en milieu soude 1,8 N (9). Nous avons de notre côté isolé le dibromo-3,5 triazole 2 avec un rendement analogue en milieu neutre (29 %) ; ce rendement est faiblement augmenté (33 %) si l'on travaille en milieu légèrement basique : 0,1 N au début de la réaction, et monte à 42 % si la solution de départ est 2 N. Dans aucun cas nous n'avons pu retrouver le rendement de 82 % annoncé par KROGER et MIETHCHEN (9). En particulier ces auteurs signalent obtenir du dibromotriazole dans les eaux mères où nous n'avons toujours isolé que du triazole initial. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation de bromo-3 triazole 3. Nous avons confirmé la structure du composé 2 par son spectre de RMN qui ne présente aucun signal C-H. Sa synthèse a par ailleurs été réalisée (9) à partir du diamino-3,5 triazole par diazotation en présence de HBr. Nous avons tenté sans succès de synthétiser le bromo-3 triazole 3 à partir du composé dibromé 2 en utilisant la technique qui a permis de passer des dibromo aux monobromo-imidazoles (14) : ou 3 reste inchangé, ou, si on augmente les temps de réaction, on obtient une déshalogénéation complète et on récupère le triazole 1.

Par action du chlore nous avons obtenu une substitution

seulement dans le cas où la réaction est effectuée sur une solution de triazole dans la soude 2N. On obtient, tout d'abord, un produit peu stable 4 dont l'analyse montre qu'il contient deux atomes de chlore. Il est différent du dichloro-3,5 triazole (9) et se décompose dans la plupart des solvants organiques pour donner le chloro-3 triazole 5.

Dans le chloroforme il ne se décompose pas et son spectre de RMN présente un seul signal déplacé vers les champs fort de 0,11 ppm par rapport au triazole initial. KROGER et MIETHCHEN ont obtenu dans les mêmes conditions un produit identique qui, traité par le sulfite de sodium, donne du chloro-3 triazole 5. Sur cette base ces auteurs lui attribuent la structure 4a. Celle-ci n'est cependant pas la seule envisageable et on peut penser aux structures analogues 4b et 4c. De plus, CLOSS et HEYN (15), ayant montré que la bromation du triméthyl-3,4,5 pyrazole conduit au bromo-4 triméthyl-3,4,5 pyrazole, on doit envisager la structure 4d.

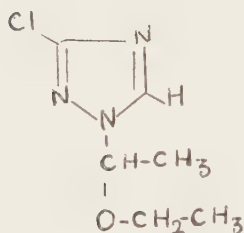


4a, 4b, 4c, 4d :	R ₁ = Cl	R ₂ = H
7a, 7b, 7c, 7d :	R ₁ = R ₂ =	CH ₃
16a, 16b, 16c, 16d :	R ₁ = CH ₃	R ₂ = Cl
17a, 17b, 17c, 17d :	R ₁ = C ₂ H ₅	R ₂ = Cl
18a, 18b, 18c, 18d :	R ₁ = i C ₃ H ₇	R ₂ = Cl

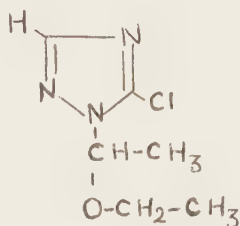
Diverses réactions ont été tentées pour trancher ce problème. L'action du méthanol, du méthylate ou de l'éthylate de sodium, selon la technique de CLOSS et coll. (15) sur 4 qui n'a conduit qu'au chloro-3

triazole 5, ne permet pas de conclure.

Par action de l'hydruure d'aluminium lithium sur 4 en solution étherée, nous n'avons isolé que le composé 5 ainsi qu'une faible quantité de produit huileux 9 dont le spectre de RMN dans le CDCl_3 présente un triplet centré à $8,82\tau$, un doublet à $8,30\tau$, un quartet à $6,50\tau$, un autre quartet à $4,48\tau$ et un singulet à $1,74\tau$. Les intensités respectives sont de 3,3, 2, 1, 1. Ceci montre que l'éther a réagi avec 4 pour donner le produit 9 auquel nous attribuons l'une des deux structures suivantes



9a



9b

par analogie avec celle du produit obtenu dans l'action de l'éther sur le diméthyl-3,5 bromo-? triazole 7.

En effet, la bromation en milieu soude 2N du diméthyl-3,5 triazole 6 conduit à un produit 7 peu stable. Son analyse a cependant pu être réalisée et montre qu'il contient un atome de brome. Enregistré dans l'eau basique^{***}, son spectre de RMN présente un seul signal déplacé vers

(***) Les spectres de RMN dans l'eau ont été enregistrés par rapport au sel de sodium de l'acide triméthylsilylpropane-sulfonique, utilisé comme référence interne.

les champs forts de 0,16 ppm par rapport à celui du produit initial 6 mais on sait que l'eau est un mauvais solvant pour différencier les méthyles (16). Enregistré dans le formamide il présente à côté d'un pic de forte intensité à 7,49 τ deux signaux de faible intensité à 7,69 et 7,30 τ . Nous avons identifié le signal à 7,49 τ à celui donné par le diméthyl-3,5 triazole 6 (provenant de la décomposition de 7) et attribué les pics de faible intensité au composé bromé 7. Dans les autres solvants organiques 7 ou bien se décompose ou bien n'est pas soluble. Ces résultats ne sont incompatibles ni avec les structures 7a, 7b ou 7d mais excluent une structure 7c. Mis en l'absence d'eau en présence d'éther 7 d'une part se décompose en diméthyl-3,5 triazole 6, d'autre part réagit avec l'éther pour donner une très faible quantité de produit huileux. Son spectre de RMN pris dans le DMS montre deux signaux CH₃ et ceux dûs au groupement

$$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$$

signaux CH₃ triazoliques très proches ainsi que le fort déplacement vers les champs faibles du signal du proton C-H en α de l'oxygène montre qu'il s'est effectué une substitution sur un atome d'azote et que celui-ci n'est pas l'atome d'azote en 4. L'obtention d'un tel produit peut s'expliquer par une décomposition radicalaire de 7 qui conduirait soit à un radical en α de l'oxygène de l'éther, soit à l' α chloroéther. Le radical ou l' α chloroéther pourrait réagir avec le triazole ou le radical provenant du triazole. Ce résultat doit donc être considéré comme une présomption en faveur de la structure 7a ou 7b puisque le mécanisme envisagé est plus probable à partir d'un composé N-chloro que d'un composé C-chloro.

La similitude des spectres IR de 4 et du chloro-3 triazole-5 apporte une autre présomption en faveur d'une structure N-chloro. En phase solide dans le KBr le spectre de 4 présente une bande à 3090 cm⁻¹ caractéristique d'un proton vinylique ou aromatique et identique à celle obtenue dans le spectre de 5. Les bandes δ CH sont également très voisines dans 4 et 5 : 1185 et 1215 cm⁻¹ respectivement ; les vibrations de cycle se retrouvent

aussi pour les mêmes fréquences : 1460, 1390, 1295, 700 cm^{-1} pour 4, 1480, 1385, 1295, 710 cm^{-1} pour 5 (Les attributions ont été effectuées d'après celles données à propos du triazole-1,2,4 (20)).

b) Action du chlore et du brome sur les solutions aqueuses de triazoles substitués en position 3.

Dans le cas de triazoles substitués en position -3 par un groupe alcoyle (Me 10, Et 11, iPr 12), les rendements en alcoyl-3 bromo-5 triazoles 13, 14, 15 sont de l'ordre de 33 % si la bromation est effectuée à partir d'une solution du triazole dans de la soude 0,1 N et augmentent à 80 % dans la soude 2N. KROGER et MIETHCHEN (9) ont réalisé cette réaction sur 10 et 11 uniquement en milieu basique fort et annoncent un rendement de 71 %. Nous avons démontré la structure de ces halogéno-triazoles par leur obtention à partir des alcoyl-3 amino-5 triazoles correspondants et par leurs spectres de RMN qui ne présentent que les signaux des substitutions alcoyles à côté de ceux très élargis dûs aux groupes N-H.

Notons qu'il ne nous a pas été possible de préparer le tertio-butyl-3 triazole selon la méthode qui nous a conduit à l'isopropyl-3 triazole : l'action du chlorure d'acide R-COCl sur le thiosemicarbazide suivie d'une cyclisation en milieu basique conduit à l'alcoyl-3 mercapto-5 triazole qui est ensuite désulfuré. Dans le cas de l'isopropyl-3 triazole cette désulfuration s'est effectuée avec un excellent rendement par l'acide nitrique tandis que dans celui du tertibutyl-3 triazole nous n'avons obtenu que le nitrate de tertibutyl-3 mercapto-5 triazole. Différents essais de désulfuration par le nickel Raney ou par l'eau oxygénée ont également échoué.

Avec ces mêmes composés (10, 11 et 12), la chloration conduit uniquement, en milieu basique 2N, à des composés peu stables 16, 17, 18 comportant deux atomes de chlore. Leurs spectres de RMN ne montrent pas de signal C-H indiquant ainsi que l'un des chlores a substitué l'hydrogène en

position 5. Par simple chauffage, ils se transforment en alcoyl-3 chloro-5 triazoles 19, 20, 21. Comme dans le cas du dichlorotriazole 4 obtenu dans les mêmes conditions, la position du deuxième chlore est à déterminer, 16, 17, 18 pouvant avoir une des structures de type a, b, c ou d. KRÖGER et MIETHCHEN (10) leur attribuent, sur la base de la mobilité du deuxième chlore, les structures de type a.

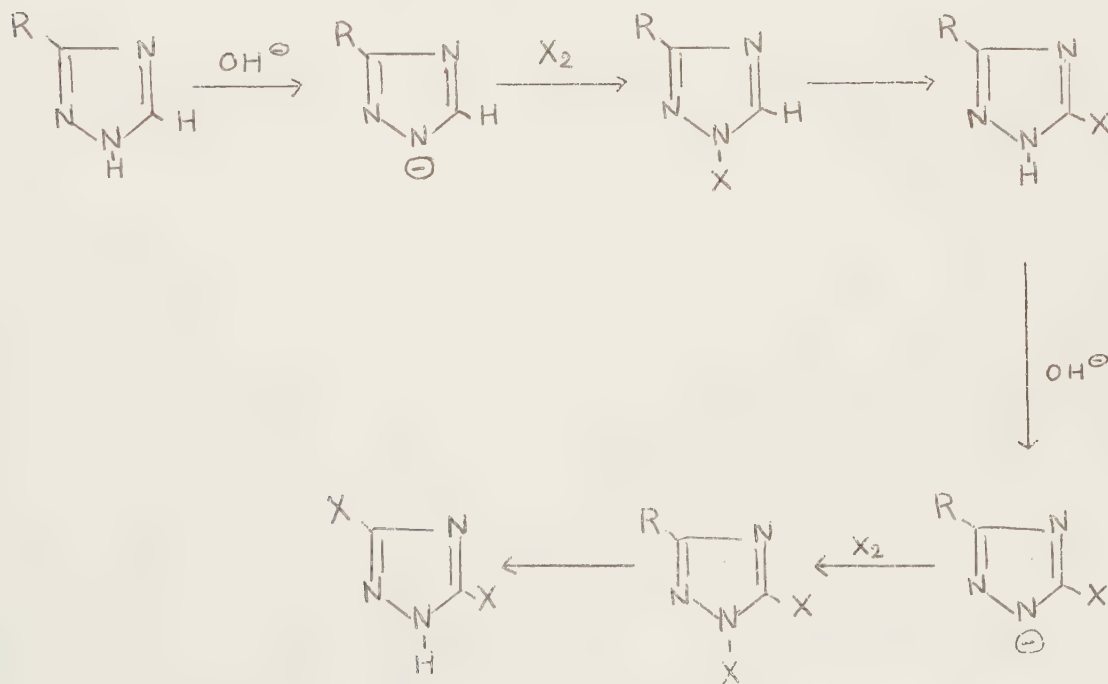
Les mêmes présomptions que celles envisagées à propos du dichlorotriazole 4 nous conduisent à penser que 16, 17 et 18 auraient plutôt une structure de type a ou b plutôt que c ou d. La structure de type c semble devoir être éliminée sur la base de l'halogénéation du diméthyl-3,5 triazole 6. Le traitement de 16 par le méthylate de sodium n'a pas conduit à un dérivé méthylénique, ce qui, sans exclure la structure d, n'est pas en sa faveur. Par contre, l'obtention des produits 22 et 23 obtenus par action de 16, 17 sur l'éther sont en faveur des structures a ou b.

Si le triazole est substitué en position 3 par un phényle 24 la bromation s'effectue en position 5 pour donner le phényl-3 bromo-5 triazole 25 avec un rendement de 28 % en milieu neutre et quantitativement en milieu basique. Dans aucun des cas l'halogénéation du noyau phényle n'a pu être mise en évidence. Si la substitution en 3 est un chore ou un brome (produit 5 ou 3), la bromation ne s'effectue pas en milieu neutre, donne avec un rendement de 15 % en solution de soude 0,1 N, de 80 % en milieu basique 2N, respectivement le chloro-3 bromo-5 triazole, 26 et le dibromo-3,5 triazole 2. La chloration s'effectue uniquement en milieu basique sur 24 et sur 3 pour donner avec d'excellents rendements les composés 27 et 28 peu stables. Réalisée sur 5 elle conduit au produit 4 déjà obtenu dans la chloration du triazole 1. Le spectre de RMN de 27 présente un signal C-H blindé par rapport au signal de ce même proton dans le produit initial 24. Par analogie avec 4 et avec 16, 17 et 18 nous pensons que 27 et 28 ont une structure N-Cl et que le chlore est fixé sur les atomes d'azote N₁ ou N₂.

La différence de comportement entre les alcoyl-triazoles et les phényl , bromo, chloro-triazoles pourrait être due à la diminution de la densité électronique sur l'atome de carbone en 5 de ces derniers.

On doit noter que lors de la bromation du chloro-3 triazole 5 nous n'avons jamais pu mettre en évidence de dibromo-3,5 triazole 2, ce qui exclut une addition 1, 4.

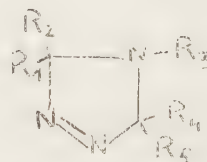
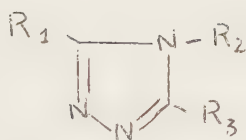
Le mécanisme le plus probable est donc la formation initiale à partir de l'anion du triazole, d'un N-halogéno triazole susceptible de se transposer pour donner l'halogéno-5 triazole qui est lui-même N-halogéné à nouveau. Dans le cas de la bromation du triazole, le bromo-5N-bromo triazole se transpose à nouveau pour donner le dibromo-3,5 triazole



Si la bromation est effectuée sur un triazole substitué en position 3, le bromo-5 N-bromotriazole instable se dissocierait en bromo-5 triazole correspondant.

Afin de savoir si la transposition des composés N-bromo en composé C-bromo est inter- ou intramoléculaire, nous avons fait réagir le bromo-1.. diméthyl-3,5 triazole 7 sur le triazole 1 dans les conditions de bromation habituelles mais en l'absence de brome. Nous n'avons pas isolé de bromotriazole ce qui laisse penser qu'il s'agit d'une transposition intramoléculaire.

c) Action du brome sur les solutions aqueuses de triazoles substitués en position 4.



- 29 : $R_1 = R_3 = H$ $R_2 = \phi$
31 : $R_1 = R_3 = Br$ $R_2 = \phi$
33 $R_1 = O-CO-CH_3$ $R_2 = \phi$
 $R_3 = H$
35 : $R_1 = R_2 = CH_3$ $R_3 = H$
37 : $R_1 = R_2 = CH_3$ $R_3 = Br$
38 : $R_1 = R_3 = H$ $R_2 = CH_3$
40 : $R_1 = Br$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$
41 : $R_1 = R_3 = Br$ $R_2 = CH_3$
42 : $R_1 = CH_3$ $R_2 = \phi$ $R_3 = H$
43 : $R_1 = CH_3$ $R_2 = \phi$ $R_3 = Br$

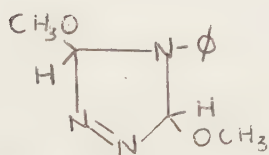
- 30 $R_1 = R_5 = H$ $R_2 = R_4 = Br$
 $R_3 = \phi$
32 $R_1 = R_5 = H$ $R_2 = R_4 = OMe$
 $R_3 = \phi$
36 $R_1 = R_3 = CH_3$
 $R_2 = R_4 = Br$
 $R_5 = H$

Le mécanisme précédent ne semble pas pouvoir expliquer les résultats obtenus à partir des triazoles substitués sur un atome d'azote. KROGER et MIETHCHEN (9) signalent avoir obtenu par bromation de ces produits des précipités rouges qu'ils n'ont pas étudiés. Par analogie avec les résultats de HUTTEL et coll. (13), ils les considèrent comme des bromhydrates de N-bromo N'-alcoyl ou aryl triazoles. Cependant, comme nous l'avons indiqué, CLOSS et HEYN (15) ont montré, dans la série du pyrazole non N-substitué, qu'il ne s'agissait pas de composés N-bromo mais C-bromo. Nous rapportons ici nos propres résultats.

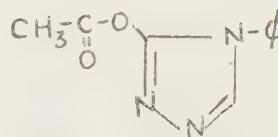
Le phényl-4 triazole 29 possède le comportement type de cette série de produits et a l'avantage de conduire à un composé relativement stable ; nous l'étudierons tout d'abord. Sa bromation effectuée en milieu basique 0,1 N ou en solution aqueuse neutre conduit à un produit solide 30 de faible stabilité qui précipite. A l'état solide, à température ambiante, il se décompose rapidement avec libération de brome et conduit au bromhydrate du produit initial 29. Chauffé dans l'eau, il se redissout. Une extraction en continu à l'éther donne le dibromo-3,5 phényl-4 triazole 31. Nous n'avons jamais isolé de monobromo-3 ou 5 phényl-4 triazole mais nous ne pouvons pas affirmer qu'il ne s'en forme pas car, ainsi que nous l'avons observé sur les autres bromotriazoles, de tels produits sont instables. Le point de fusion de 30 qui n'a pu être déterminé avec une grande précision, se situe aux environs de 90°. En solution dans les solvants organiques, il se décompose rapidement ; seule l'eau légèrement basique le dissout sans provoquer sa décomposition totale et permet de le recristalliser. Son analyse après séchage sous 0,1 mm de Hg à -30° montre qu'il possède deux atomes de brome. Son spectre de RMN enregistré dans l'eau basique présente un signal complexe à 7,73 ppm^{***} dû au phényl et un seul signal C-H à 9,66 ppm^{***}. Ces signaux sont déblindés par rapport à ceux du phényl-4 triazole 29 (7,86 et 9,23 ppm^{***}) ; les intégrations correspondent à 5 protons et à deux protons ce qui montre la symétrie de la molécule bromée 30. Son spectre UV pris dans l'eau basique

présente deux maximums à 226 m μ et 333 m μ mais ne peut apporter aucune preuve de structure puisque BrO⁻ nécessairement présent dans la solution à la suite de la décomposition partielle de 30, possède, ainsi que nous l'avons constaté, un spectre identique.

Afin d'élucider la structure de 30 nous l'avons traité par le méthylate de sodium et par le mélange acide acétique acétate de sodium. Le traitement par le méthylate conduit à un produit instable qui se décompose soit lors de la recristallisation, soit lors des chromatographies en phényl-4 triazole 29 ; le spectre de RMN du produit brut dans CDCl₃ présente des signaux à 6,52, 2,68 et 1,47 τ et un signal dédoublé à 2,50 τ : Le signal à 1,47 τ et l'un des signaux à 2,50 τ peuvent être attribués à 29. Les intensités des signaux restants sont dans le rapport 6,5,2. Un tel spectre est compatible avec la structure 32.

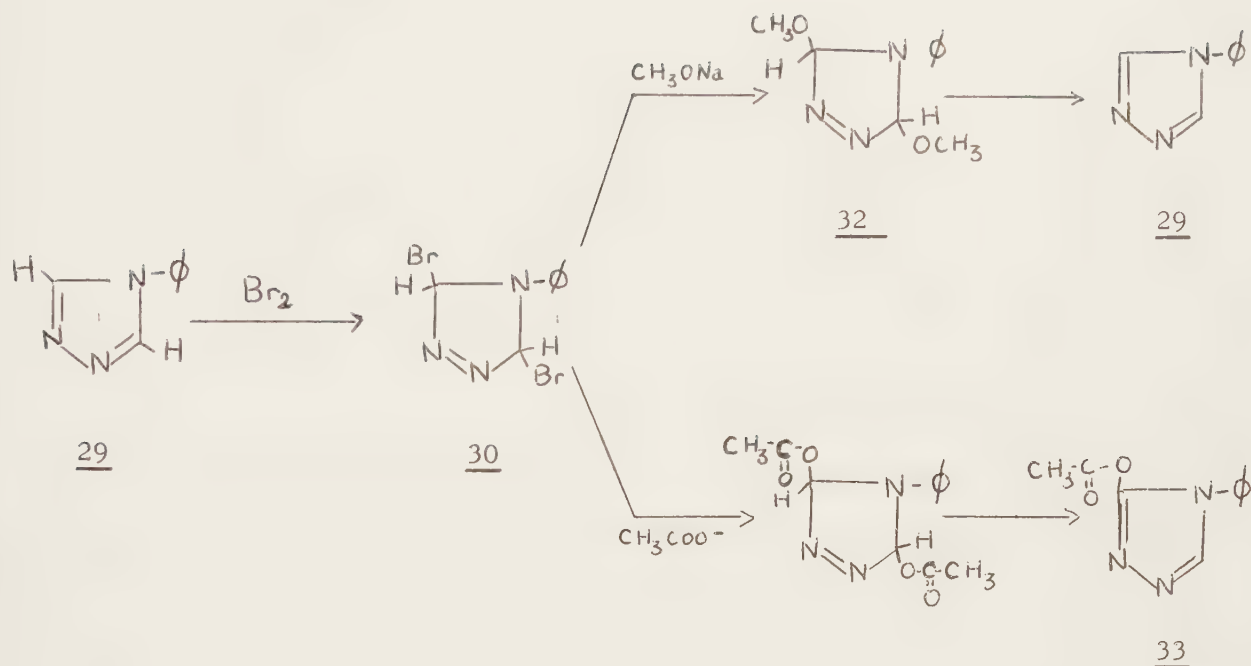


32

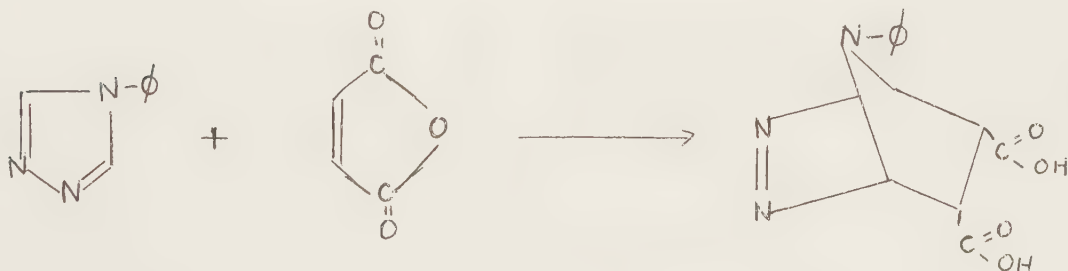


33

Un résultat analogue a été obtenu lors de l'action du mélange acide acétique acétate de sodium selon la méthode utilisée par (17) lors de l'étude de la bromation du furanne. Nous avons isolé dans ce cas un produit stable qui ne contient plus de brome mais possède un groupe CH₃COO-. Son spectre de RMN montre trois pics à 7,35, 2,50 et 2,19 τ d'intensités respectives 3, 5 et 1 compatible avec la structure 33. Sa formation peut s'expliquer ainsi que celle de 32 si l'on admet que le produit d'addition 30 a une structure dibromo-3,5 phényl-4 triazoline résultant d'une addition 1,4 du brome.



Nous avons confirmé ce type d'addition en vérifiant que le phényl-4 triazole 29 peut donner des réactions de DIELS-ALDER. Traité à froid pendant huit jours par l'anhydride maléique, le phényl-4 triazole fournit avec un rendement de 60 % un produit d'addition 34. Des travaux sont en cours pour développer cette réaction.



Le diméthyl-3,4 triazole 35 a un comportement semblable. En milieu neutre ou faiblement basique au départ, il donne un intermédiaire 36

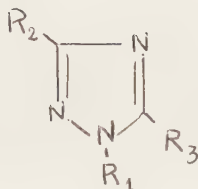
peu stable dont nous n'avons pu avoir d'analyse. Sa stabilité vis-à-vis de l'eau basique et des solvants organiques est celle de l'intermédiaire 30. Par chauffage ou abandon plusieurs jours en présence d'eau, il conduit au diméthyl-3,4 bromo-5 triazole 37 libre ou sous forme de bromhydrate et au produit initial 35. Son spectre de RMN pris dans l'eau basique montre trois signaux déblindés par rapport à ceux du produit initial et d'intensité relative 3,3,1. Nous pensons qu'il s'agit de la diméthyl-3,4 dibromo-3,5 triazoline.

La bromation du méthyl-4 triazole 38 semble passer par une voie analogue. En milieu neutre elle conduit à un intermédiaire 39 huileux non soluble dans l'eau et très instable. Après chauffage à 80° en présence d'eau ou par abandon plusieurs jours on obtient du bromhydrate de bromo-3 méthyl-4 triazole 40 avec un rendement de 22 %, du bromhydrate de dibromo-3,5 méthyl-4 triazole ou di dibromo-3,5 méthyl-4 triazole 41 à l'état libre avec un rendement de 20 % à côté de méthyl-4 triazole initial. Si le milieu est basique (1N) au départ, l'intermédiaire 39 n'apparaît pas et on obtient uniquement du bromo-3 méthyl-4 triazole 40.

Le méthyl-3 phényl-4 triazole 42 en milieu neutre ou basique conduit au méthyl-3 phényl-4 bromo-5 triazole 43 avec un rendement de 66 % sans qu'il soit possible d'isoler un intermédiaire.

La chloration par le chlore dans l'eau sur les produits de ce type a été tentée mais n'a jusqu'à maintenant pas permis d'isoler de chloro-triazole.

d) Action du brome sur les solutions aqueuses de triazole substitués en position 1.



			<u>49</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$
<u>44</u> : $R_1 = CH_3$ $R_2 = R_3 = H$		<u>50</u> : $R_1 = R_2 = CH_3$	$R_3 = Br$
<u>45</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = R_3 = H$		<u>51</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = CH_3$	$R_3 = Br$
<u>46</u> : $R_1 = R_3 = CH_3$ $R_2 = H$		<u>52</u> : $R_1 = CH_3$ $R_2 = H$	$R_3 = Br$
<u>47</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = H$ $R_3 = CH_3$		<u>53</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = H$	$R_3 = Br$
<u>48</u> : $R_1 = R_2 = CH_3$ $R_3 = H$		<u>54</u> : $R_1 = \phi$ $R_2 = Br$	$R_3 = H$

L'addition de brome à une solution neutre de méthyl-1 triazole 44, de phényl-1 triazole 45, de diméthyl-1,5 triazole 46 et de phényl-1 méthyl-5 triazoles 47, conduit dans tous les cas à un produit huileux qui ne peut être isolé. L'extraction à l'éther en continu du mélange ne permet pas de récupérer de produit bromé. Les eaux, après évaporation, fournissent le bromhydrate du produit de départ. Si cette huile est chauffée elle se redissout et l'extraction des eaux à l'éther conduit uniquement et quantitativement au produit initial.

En solution basique au départ, l'intermédiaire huileux n'apparaît pas ; une extraction à l'éther conduit au produit initial. Par contre les diméthyl-1,3 et le phényl-1 méthyl-3 triazoles 48 et 49 conduisent à une huile non isolable, qui donne respectivement 28 % de diméthyl-1,3 bromo-5 triazole 50 et 38 % de phényl-1 méthyl-3 bromo-5 triazole 51. Le second précipite dans l'eau, le premier est extrait à l'éther. Si dans ce dernier

cas l'intermédiaire est chauffé, ou si la réaction est effectuée en milieu basique, seul le produit de départ est isolé. Ce comportement provient vraisemblablement de la faible stabilité du diméthyl-1,3 bromo-5 triazole 50 : ce produit se décompose assez facilement lors de ses recristallisations.

Dans l'impossibilité d'obtenir des données relatives à la structure des intermédiaires, nous ne pouvons avancer aucun mécanisme permettant d'expliquer nos résultats.

Un essai d'halogénéation du méthyl-1 triazole par le chlore n'a pas donné de produit de substitution.

e) Halogénéation des triazoles par le N-bromosuccinimide ou le N-chlorosuccinimide.

Devant l'impossibilité de préparer certains dérivés par halogénéation directe, nous avons tenté leur synthèse par action du N.B.S. ou du N.C.S. (N-chlorosuccinimide). Sauf dans le cas du méthyl-1 triazole 44 soluble dans le CCl_4 , nous avons employé le CHCl_3 comme solvant. Les rendements dans le cas de produits non N-substitués sont très faibles et l'on récupère le produit de départ sous forme de bromhydrate.

Pour les triazoles N-substitués, la réaction avec le N.B.S. donne de meilleurs résultats : le méthyl-1 triazole 44 après une ébullition de 4 heures dans le CCl_4 conduit à un dérivé brome du méthyl-1 triazole 52 avec un rendement de 21 %.

Son spectre de RMN présente un signal pour le proton à 2,14 τ dans le CDCl_3 et 1,98 τ dans le DMS. Nous avons antérieurement attribué(1) au méthyl-1 triazole de départ les valeurs suivantes :

	H en 3 : 2,06 τ (CDCl ₃)
	2,05 τ (DMS)
<u>44</u>	H en 5 : 1,91 τ (CDCl ₃)
	1,53 τ (DMS)

Si le brome était en position 3 il apporterait un blindage de $\Delta\tau = + 0,23$ dans CDCl₃
+ 0,45 dans DMS

Or, l'examen du tableau des spectres de RMN montre que le brome apporte dans tous les cas un léger effet de déblindage. Il semble donc probable que le brome soit fixé en position 5. En effet dans ce cas

$$\Delta\tau = + 0,08 \text{ dans CDCl}_3$$

$$- 0,07 \text{ dans DMS}$$

Cette attribution est confirmée par les résultats de la bromation du phényl-1 triazole 45. Celui-ci donne, avec un rendement de 28 % le phényl-1 bromo-5 triazole 52 ; l'isomère phényl-1 bromo-3, 54 a été synthétisé par action de POBr₃ sur le phényl-1 céto-3 triazole et est différent de celui obtenu précédemment. Les valeurs de RMN pour ces deux isomères et le produit de départ sont les suivantes :

<u>52</u>	H ₃	$\tau = 1,97$ dans CDCl ₃
		1,69 dans DMS
<u>53</u>	H ₅	$\tau = 1,59$ dans CDCl ₃
		0,65 dans DMS
	H ₃	$\tau = 1,92$ dans CDCl ₃
		1,74 dans DMS
<u>45</u>	H ₅	$\tau = 1,45$ dans CDCl ₃
		0,67 dans DMS

ce qui conduit aux différences de glissement chimiques suivantes :

Pour le proton en 3 $\Delta\tau = + 0,05$ dans CDCl_3
+ 0,005 dans DMS

Pour le proton en 5 $\Delta\tau = + 0,14$ dans CDCl_3
- 0,02 dans DMS

Les méthyl-4 et diméthyl-3,4 triazoles 38 et 35 conduisent dans les mêmes conditions au méthyl-4 dibromo-3,5 et diméthyl-3,4 bromo-5 triazoles 41 et 37. Les composés disubstitués -1,3 tels le diméthyl-1,3 46 et le phényl-1 méthyl-3 triazole 49 donnent les produits bromés en 5 correspondants. Les essais effectués sur des produits disubstitués-1,5 (diméthyl-1,5 et phényl-1 méthyl-5 triazoles 46 et 47) ont échoué.

Le N.C.S. ne nous a pas permis d'isoler de chlorotriazole ; des recherches sont en cours pour vérifier ce résultat.

Notons également que nous avons tenté de synthétiser les chloro-5 et bromo-5 triazoles à partir de l'acide triazole carboxylique=5. Deux techniques ont été utilisées, soit la réaction de Hunsdiecker (18), soit l'action du brome sur une suspension de l'acide lui-même en présence d'oxyde de mercure rouge (19). Ces deux tentatives ont échoué.

*
* *

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Les points de fusion (non corrigés) ont été pris en capillaire. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres U.V. ont été déterminés par nous mêmes au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137 UV.

Les spectres I.R. ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 du Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Méthode A : Halogénéation par le brome dans l'eau

500 mg de triazole sont dissous dans 10 cm³ d'eau distillée ; avec agitation on ajoute lentement et en refroidissant la quantité stoechiométrique de brome. Après la fin de l'addition le mélange est traité selon l'une des méthodes suivantes :

- a - le bromotriazole précipite : il est essoré et recristallisé ou sublimé.
- b - le bromotriazole ne précipite pas : on extrait la solution en continu à l'éther, les solutions étherées sont séchées sur bicarbonate et distillées ; le résidu est recristallisé ou sublimé.
- c - un intermédiaire précipite ou forme une huile au fond du ballon : il est décanté ou filtré ; s'il est stable il est recristallisé dans de l'eau basique et séché à -20° ; il est remis en suspension dans de l'eau chauffée à 80° jusqu'à dissolution ; par refroidissement l'halogénotriazole précipite partiellement ; les eaux sont extraites en continu à l'éther ; après séchage sur bicarbonate les éthers sont distillés, le résidu est recristallisé ou chromatographié sur silice.

Méthode B : Halogénéation par le brome en milieu NaOH 0,1N :

Comme pour la méthode A avec les variantes a, b, c, le triazole étant dissous dans 10 cm³ de solution de soude 0,1N.

Méthode C : Halogénéation par le brome en milieu basique fort :

Comme pour la méthode A le triazole étant dissous dans une solution de soude 2N.

Méthode D : Halogénéation par le chlore :

Comme dans la méthode C l'addition de brome étant remplacée par le passage d'un courant de chlore gazeux jusqu'à précipitation.

Méthode E : Halogénéation par le N-bromosuccinimide ou le N-chlorosuccinimide (N.B.S. ou N.C.S.)

1 g de triazole est dissous dans 50 cm³ de CHCl₃ ; on ajoute à la solution la quantité stoechiométrique plus 10 % de N.B.S. ou de N.C.S. on porte à reflux trois heures, le solvant est évaporé et le résidu chromatographié sur silice.

Méthode F : Halogénéation par le N.B.S. :

Comme pour la méthode E, le solvant étant le tétrachlorure de carbone, l'ébullition est arrêtée dès que le succinimide vient en surface.

Méthode G : Diazotation des amino-triazoles :

2 g de l'amino triazole sont dissous dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique 50 %, la solution est refroidie à 0° et on ajoute lentement la quantité stoechiométrique de nitrite de sodium dissous dans le minimum d'eau. Après la fin de l'addition on laisse revenir à température ambiante et on abandonne 12 h. La solution est neutralisée par le bicarbonate en présence d'éther, et extraite ; la phase étherée est séchée sur bicarbonate, le solvant est chassé, le résidu cristallise.

Méthode H : Action de POCl₃ sur les triazolones :

1 g de triazolone, 0,2 cm³ de diméthylformamide anhydre sont mélangés à deux fois la quantité stoechiométrique de POCl₃. Le mélange est porté à reflux 5 h., le POCl₃ est chassé sous vide, le résidu est versé sur de la glace et la solution résultante est extraite au CHCl₃. La phase organique est séchée sur CO₃HNa, le solvant est chassé, le résidu cristallise ou est distillé.

Méthode I : Action de POBr₃ sur les triazolones :

Comme dans la méthode H, par traitement de la triazolone avec POBr₃ en tube scellé à 160-180° durant 4 h.

Action du méthylate de sodium sur les composés chlorés 4 16 :

2 g de composé chloré sont dissous dans 20 cm³ de T.H.F. On ajoute la quantité stoechiométrique de MeONa, porte à ébullition 20 mn et concentre à sec.

Diméthoxy-3,5 phényl-4 triazoline-1 :

2 g de dibromo-3,5 triazoline-1 sont mis en suspension dans 20 cm³ de T.H.F. et on ajoute 700 mg de MeONa. On porte à ébullition 15 mn, concentre à sec et on prend le spectre de RMN sur le produit brut obtenu.

Action de ALiH₄ sur les composés chlorés 4 16 28 :

1 g de chloro triazole est dissous dans 20 cm³ d'éther ; avec agitation on ajoute une suspension dans l'éther de la quantité stoechiométrique de ALiH₄, chauffe à 45° pendant 10 mn, décompose par une solution aqueuse de sel de seignette et décante. L'éther est chassé et sur le résidu on prend le spectre de RMN.

Réaction de DIELS-ALDER sur le phényl-4 triazole :

1 g de phényl-4 triazole est dissous dans 25 cm³ de toluène, on ajoute 720 mg d'anhydride maléique et laisse à température ambiante pendant huit jours. On concentre à sec et on reprend le résidu par l'alcool - Rdt : 60 % - f = 228° (alcool-eau).

Analyse C ₁₂ H ₁₁ O ₄ N ₃	Calc %	C 55,17	H 4,24	N 16,09
	Tr	55,13	4,45	16,02

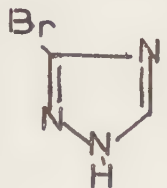
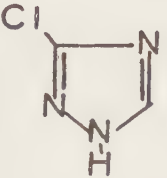
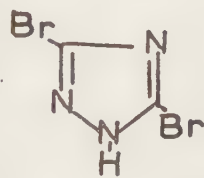
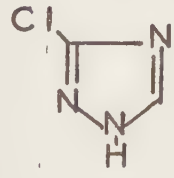
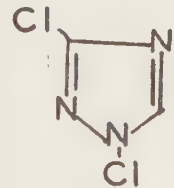
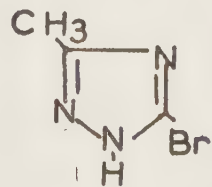
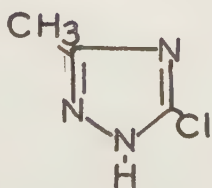
Ester acétique du phényl-4 triazole :

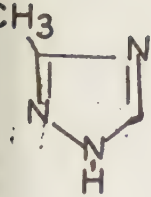
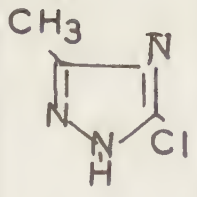
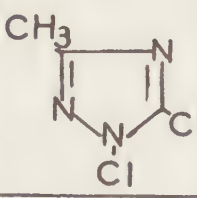
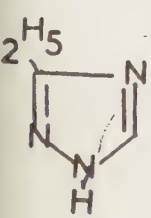
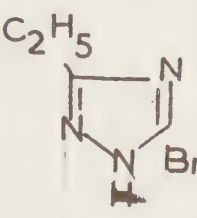
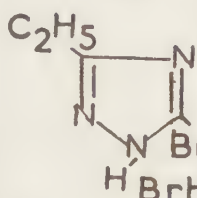
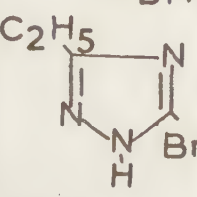
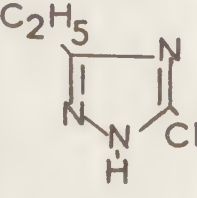
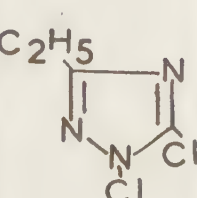
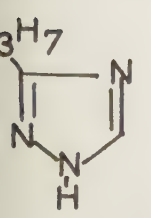
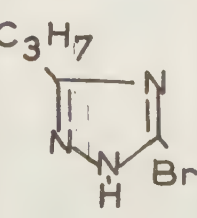
2 g de dibromo-3,5 phényl-4 triazoline sont dissous dans 8 cm³

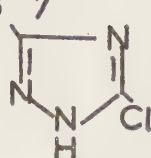
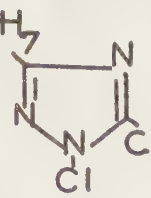
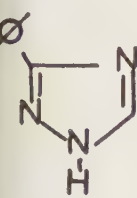
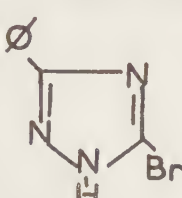
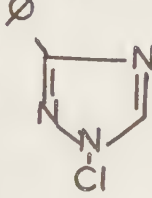
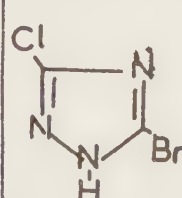
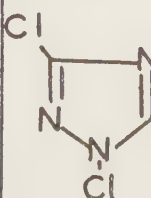
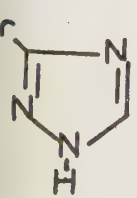
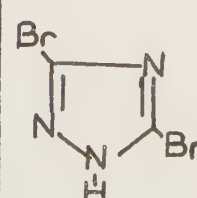
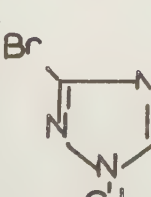
d'acide acétique, et on ajoute 1,7 g d'acétate de sodium. Le mélange est chauffé à 90° pendant 3 heures, concentré à sec et extrait au chloroforme.

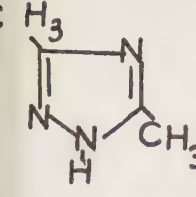
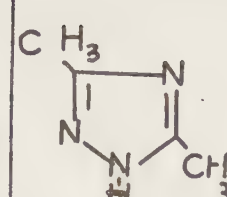
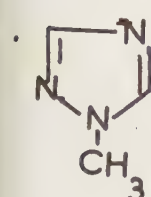
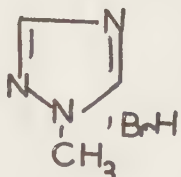
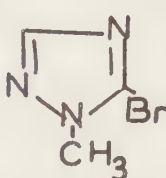
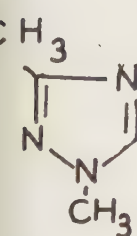
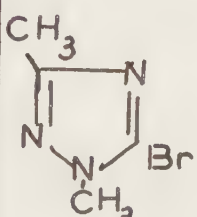
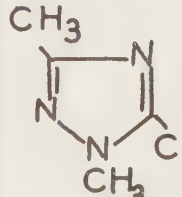
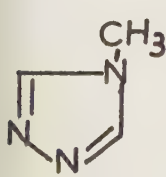
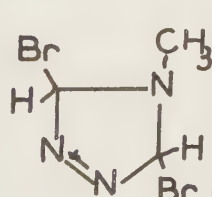
Rdt : 48 % - $f = 164-5^{\circ}$ (CHCl_3)

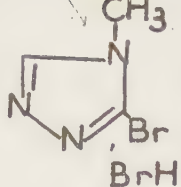
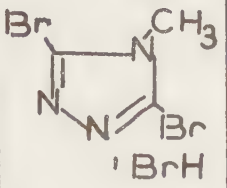
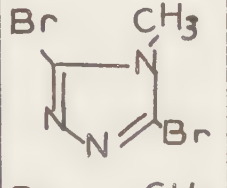
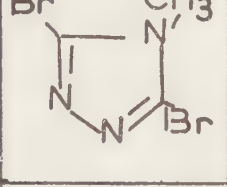
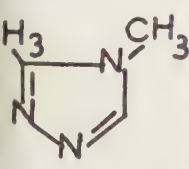
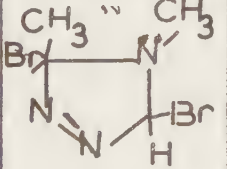
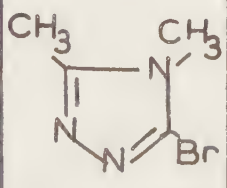
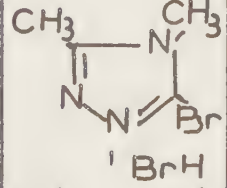
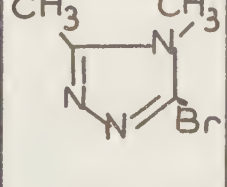
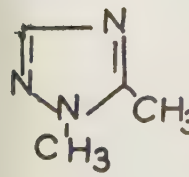
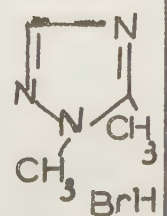
Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	Calc %	C 59,10	H 4,46
	Tr	58,93	4,42.

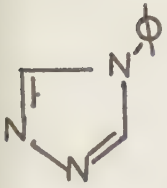
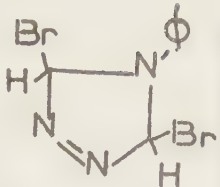
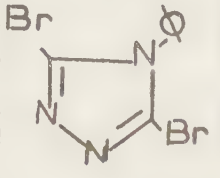
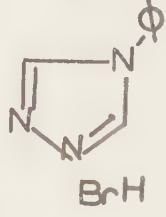
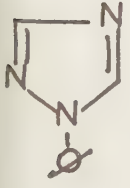
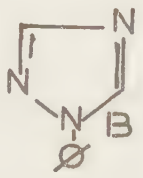
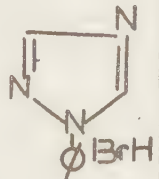
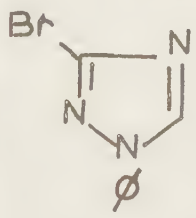
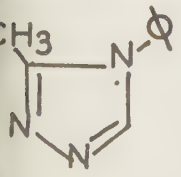
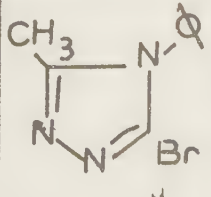
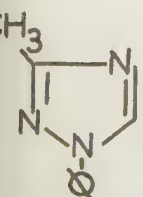
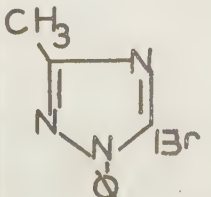
Produit de départ	Produits obtenus	Méthode	Rdt.	F ou Eb	F Litt.	Analyse
	    	 G G A _d B _d C D	 71% 83% 29% 33% 42% 42% 35%	 192-3° sublimation 169° sublimation 212° benzène 87° hexane	 188.9° (4) 167,5 (3) 212 (8) 87° (10)	$C_2H_2N_3Br$ Calc. % : N 28,38 Tr. : 28,47 $C_2H_2N_3Cl$ Calc. % : C 23,18 H 1,93 Tr. : C 23,47 H 1,96 $C_2H_2N_3Br_2$ Calc. % : C 10,58 H 0,44 Tr. : C 10,61 H 0,49 $C_2HN_3Cl_2$ Calc. % : C 17,37 H 0,72 Tr. : C 17,65 H 0,63
	 	 A _d C G	 32% 78% 81%	 168.9° chloroforme 148° sublimation	 168° (9) 147° (3)	$C_3H_4N_3Br$ Calc. % : C 22,24 H 2,49 Tr. % : C 22,31 H 2,51 $C_3H_4N_3Cl$ Calc. % : N 35,77 Tr. : 35,82

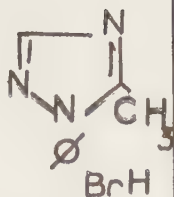
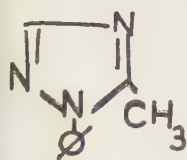
		D	38%	148° sublimation		
			50%	69° hexane	69° (10)	$C_3H_3N_3Cl_2$ calc. % : C 23,70 H 1,99 tr. : C 23,68 H 1,87
		A _d	28%	112° benzène	110° (9)	$C_4H_6N_3Br$ Calc. % : C 27,30 H 3,44 Tr. : C 27,22 H 3,56
			4%	248° alcool		$C_4H_7N_3Br_2$ Calc. % : C 18,67 H 2,72 Tr. : C 18,98 H 2,72
		C G	79% 75%			
		D	38%	103° benzène		$C_4H_6N_3Cl$ Calc. % : C 36,50 H 4,56 Tr. : C 36,48 H 4,64
			35%	68° hexane		$C_4H_5N_3Cl_2$ Calc. % : C 28,91 H 3,01 Tr. : C 28,97 H 3,14
		A _B C	37% 95%	129° éther		$C_5H_8N_3Br$ Calc. % : C 31,57 H 4,26 Tr. : C 31,58 H 4,31

	C_3H_7 	D	40%	92° éther		$C_5H_8N_3Cl$ calc. % : C 41,23 H 5,49 tr. C 41,15 H 5,52
	C_3H_7 		33%	61° hexane		$C_5H_7N_3Cl_2$ calc. % : C 33,33 H 1,99 tr. C 33,31 H 1,87
	 	A _a C	41 % 99 %	186° eau	186° (9)	$C_8H_6N_3Br$ calc. % : C 42,85 H 2,67 tr. C 42,81 H 2,72 $C_8H_6N_3Cl$ calc. % : C 53,48 H 3,34 tr. C 53,34 H 3,31
	 	A B C	0 15 % 82 %	190° benzène	190° (9)	C_2HN_3BrCl calc. % : C 13,17 H 0,55 tr. C 13,24 H 0,62
	 	A C	2 % 82 %			C_2HN_3BrCl calc. % : C 13,17 H 0,55 tr. C 13,26 H 0,49
		D	99 %	93° hexane		

		C	91 %	138° eau	136° (9)	$C_4H_6N_3Br$ calc. % : C 27,27 H 3,40 tr. C 27,92 H 3,18
	 	A F	93 % 21 %	178° alcool 46° éther de pétrole		$C_3H_6N_3Br$ calc. % : C 21,96 H 3,65 tr. C 21,53 H 3,42 $C_3H_4N_3Br$ calc. % : N 25,92 tr. 26,02
	 	A _b H	31 % 32 %	123° benzène 128° sublimation		$C_4H_6N_3Br$ calc. % : C 27,27 H 3,40 tr. C 27,40 H 3,21 C_4H_6NCl calc. % : C 36,58 H 4,57 tr. C 36,52 H 4,63
		A _c				

	   		22 % 3 % 18 % 15 %	203° alcohol 242° alcohol 166° chloroforme		$C_3H_5N_3Br_2$ calc. % : C 14,81 H 2,05 tr. C 14,93 H 2,15 $C_3H_4N_3Br_3$ calc. % : C 11,17 H 1,24 tr. C 11,41 H 1,32 $C_3H_3N_3Br_2$ calc. % : C 14,93 H 1,23 tr. C 15,20 H 1,19
	   	Ac E	31 % 15 % 37 %	166° chloroforme 246° alcohol		$C_4H_6N_3Br$ calc. % : C 27,27 H 3,40 tr. C 27,05 H 3,21 $C_4H_7N_3Br_2$ calc. % : C 18,67 H 2,72 tr. C 18,18 H 2,91
		A	95 %	227° alcohol		$C_4H_8N_3Br$ calc. % : C 26,82 H 4,48 tr. C 26,13 H 4,42

	  	A_c	60 %	91° eau	$C_8H_7N_3Br_2$ calc. % : C 31,47 H 2,13 N 13,77 tr. C 31,60 H 2,24 N 13,92 $C_8H_5N_3Br_2$ calc. % : C 31,68 H 1,98 tr. C 32,04 H 1,97 $C_8H_8N_3Br$ calc. % : C 42,47 H 3,53 tr. C 42,39 H 3,58
	  	E A I	18 % 98 % 43 %	93° bezène 198° alcool 71° éther	$C_8H_6N_3Br$ calc. % : C 42,85 H 2,67 tr. C 43,01 H 2,66 $C_8H_8N_3Br$ calc. % : C 42,47 H 3,62 tr. C 42,20 H 3,46 $C_8H_6N_3Br$ calc. % : C 42,85 H 2,67 tr. C 42,96 H 2,61
		A_d	63 %	224° chloroforme	$C_9H_8N_3Br$ calc. % : C 45,37 H 3,36 tr. C 45,47 H 3,42
		A_d	57 %	224° chloroforme	$C_9H_8N_3Br$ calc. % : C 45,37 H 3,36 tr. C 45,95 H 3,32



A

88%

256°

alcool

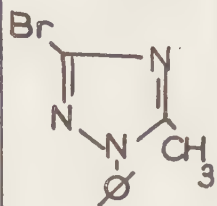
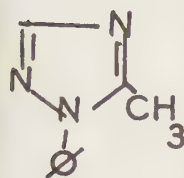
$C_9H_{10}N_2Br$

calc. % : C 42,35

H 3,53

tr. C 42,27

H 4,03



I

46

71°

benzène

$C_9H_8N_3Br$

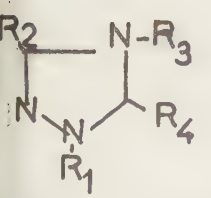
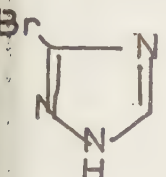
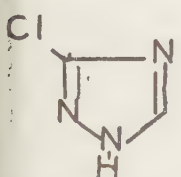
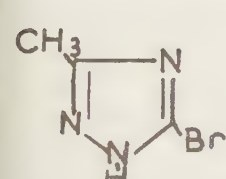
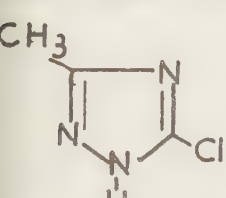
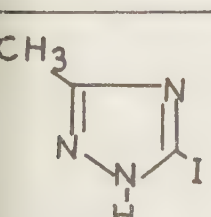
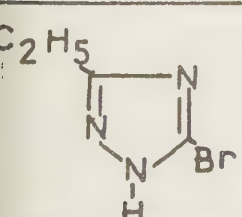
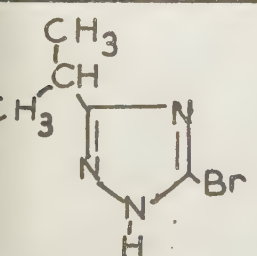
calc. % : C 45,37

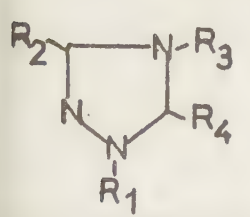
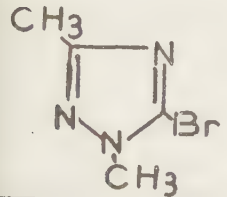
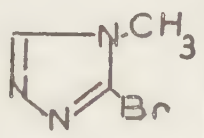
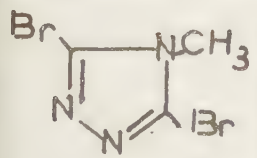
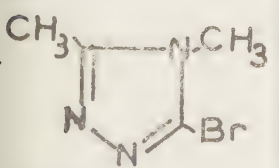
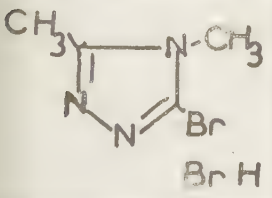
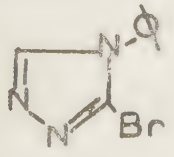
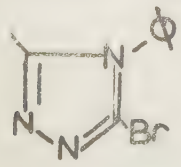
H 3,36

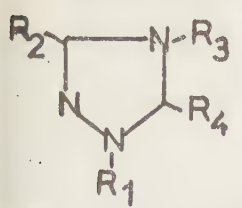
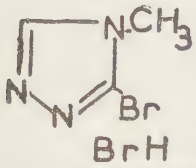
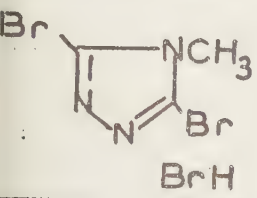
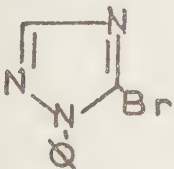
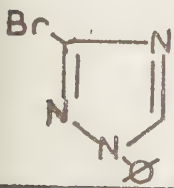
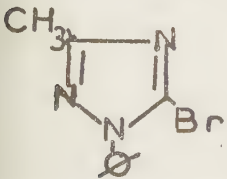
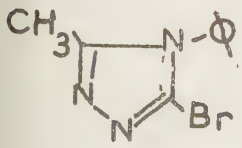
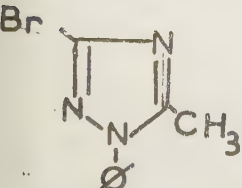
tr. C 45,49

H 3,39

SPECTRES DE RMN

	R_1		R_2		R_3		R_4	
	$CDCl_3$	DMS	$CDCl_3$	DMS	$CDCl_3$	DMS	$CDCl_3$	DMS
							insol	1,35
							insol	1,37
			7,48	7,54				
			7,42	7,50				
			insol	7,66				
			8,62 7,08	8,74 7,25				
			8,60 6,72	8,22 6,91				

	R ₁		R ₂		R ₃		R ₄	
	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS
	5,80	6,01	7,32	7,52				
			1,87	1,30	6,30	6,37		
					6,32	6,39		
			7,54	7,61	6,46	6,50		
			insol	7,16	insol	6,25		
				1,20		2,52		
					2,48	2,50		

	R ₁		R ₂		R ₃		R ₄	
	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS	CDCl ₃	DMS
			insol	0,29	insol	6,19		
					insol	6,37		
	2,50	2,37	1,97	1,69				
	2,48	2,32				1,	1,59	0,65
	2,11	2,23	7,20	7,49				
			7,67	7,52	2,61	2,43		
	2,51	2,40					7,50	7,53

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R. JACQUIER, M.L. ROUMESTANT et Ph. VIALLEFONT,
Bull. Soc. chim. 1967, p 2630
 - 2) R. JACQUIER, M.L. ROUMESTANT et Ph. VIALLEFONT,
Bull. Soc. chim. 1967, p 2634
 - 3) J. THIELE et W. MANCHOT, Ann. Chem. 1898, 303, 50
 - 4) W. MANCHOT et R. NOLL, Ann. Chem. 1905, 343, 9
 - 5) R. ANDREOCCI, Réal, Acad. Sci. Lincei 1905, 61, 225
 - 6) A. CLEVE, Ber 1897, 30, 2433
 - 7) A. CLEVE, Ber 1896, 29, 2675
 - 8) C.F. KROGER et H. FRANK, Angew. Chem. 1965, p 434
 - 9) C.F. KROGER et R. MIETHCHEN, Ber. 1967, 100, 2250
 - 10) C.F. KROGER et R. MIETHCHEN, 2. Phys. Chem. 1967, 5, 184
 - 11) L. BALBIANO, Gazz. Chim. ital. 1889, 19, 128
 - 12) I.L. FINAR et D.B. MILLER, J. Chem. Soc. 1961, p. 2769
 - 13) R. HUTTEL, H. WAGNER et P. JOCHUM, Ann. Chem. 1955, 593, 179
 - 14) I.E. BALABAN et F.L. PYMAN, J. Chem. Soc. 1922, 121, 947
 - 15) G.L. CLOSS et H. HEYN, Tetrahedron 1966, p. 463
 - 16) J. ELGUERO, R. JACQUIER et H.C.N. TIEN DUC,
Bull. Soc. Chim. 1966, p. 3727
 - 17) N. CLAUSON-KAAS, S.O. LI et N. ELMING, Acta Chem. Scand
1950, 4, 1233
 - 18) H. HUNSDIECKER et C. HUNSDIECKER, Ber. 1957, 75, 291
 - 19) S. J. CHRISTOL et W.C. FIRTH, J. org. Chem. 1961, 26, 280
 - 20) R. JACQUIER, M.L. ROUMESTANT, V. TABACICK et Ph. VIALLEFONT,
Bull. Soc. Chim. 1966, p. 496.
-

